

УДК 543.42.062; 546.562

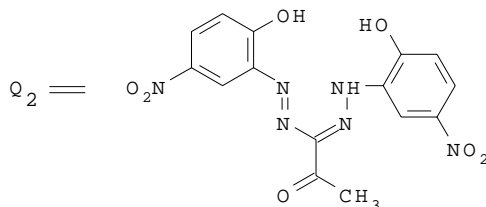
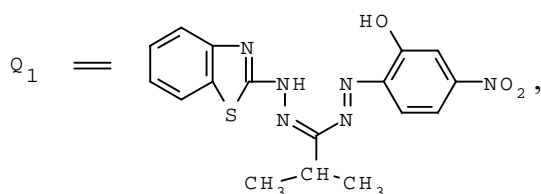
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФОРМАЗАНОВ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Д. Г. Бердоносова, Н. В. Корсакова, С. А. Иванов

(кафедра радиохимии)

Изучена возможность спектрофотометрического определения микроколичеств меди с использованием 1-[2-гидрокси-4-нитрофенил]-3-изопропил-5[бензтиазолил-2]-формазана (Q_1) и 1,5-[2-гидрокси-5-нитрофенил]-3-ацетилформазана (Q_2). В случае Q_1 при pH 3,0 образуется комплекс с молярным отношением $Cu:Q_1 = 2:3$, при pH 7,0 — комплекс, для которого $Cu:Q_1 = 1:1$. В случае Q_2 при pH 1–3 образуется комплекс, для которого $Cu:Q_2 = 1:1$. Для определения микроколичеств меди предпочтительнее использовать Q_2 . С его помощью можно определить содержание меди на уровне 5–20 мкг в пробе в присутствии в ней до 30 мкг цинка.

Для спектрофотометрического определения многих элементов при их малых концентрациях в растворах широкое применение находят формазаны — органические соединения, содержащие группировку $R_1-N=N-C(R_3)=N-NH-R_2$ [1–3]. Формазаны образуют окрашенные комплексы с ионами многих металлов, причем состав комплексов и область значений pH, в которой они устойчивы, зависят как от природы металла, так и от того, каков состав и строение групп R_1 , R_2 и R_3 . Нами исследована возможность использования в качестве органических реагентов на ионы Cu^{2+} двух формазанов: 1-[2-гидрокси-4-нитрофенил]-3-изопропил-5[бензтиазолил-2]-формазана (Q_1) и 1,5-[2-гидрокси-5-нитрофенил]-3-ацетилформазана (Q_2) со следующими структурными формулами:



В состав молекулы Q_1 входят три комплексообразующих центра: фрагмент NH-формазановой группировки, электронодонорный атом S в гетероарильном радикале и группа OH в арильном радикале, реакционная способность которой обусловлена пара-положением группы NO_2 . В молекуле Q_2 также имеются три комплексообразующих центра: фрагмент NH-формазановой группировки

и две группы OH в бензольных кольцах, содержащих также группу NO_2 в орто-положении. Наличие указанных реакционных центров обуславливает способность выбранных формазанов к комплексообразованию с ионами переходных металлов.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Стандартные растворы $Cu(2+)$ и $Zn(2+)$ с концентрацией 1 ммоль/л готовили растворением точных навесок $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ («х.ч.») или $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ («х.ч.») в дистиллированной воде. Концентрацию $Cu(2+)$ и $Zn(2+)$ проверяли спектрофотометрически соответственно с сульфонитразо [4] и ПАР [5]. Формазан Q_1 растворим в хлороформе, диметилформамиде (ДМФА), а формазан Q_2 — в $CHCl_3$, ДМФА и CCl_4 . Растворы Q_1 и Q_2 с концентрацией 0,1–1,0 ммоль/л готовили растворением точных навесок формазанов в ДМФА или $CHCl_3$. Постоянство концентрации реагентов контролировали спектрофотометрически.

Водный раствор (0,2%-й) сульфонитразо готовили растворением 0,2 г реагента в колбе на 100 мл в воде.

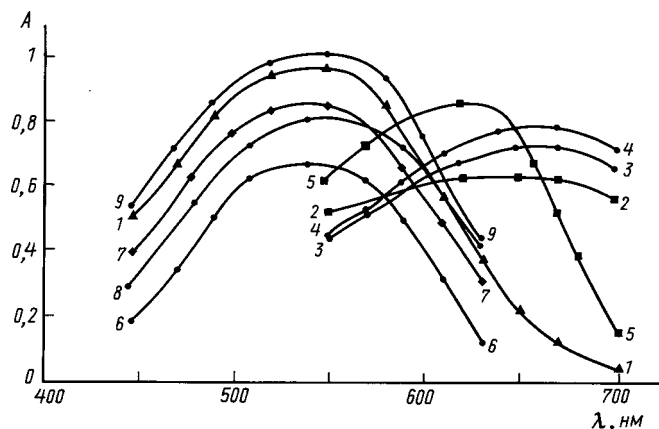


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов меди(II) с Q_1 при различных значениях pH: 1–1, 2–3, 3–6, 4–8, 5–10 и реагента Q_1 : 6–1, 7–3, 8–8, 9–10

Необходимое значение pH обеспечивали с помощью: 1) водного раствора HCl, 2) фосфатной буферной смеси, приготовленной по методике [6], 3) ацетатно-буферной смеси [6] с ДМФА (объемное отношение веществ 2:1) с pH 3,0–3,3, 4) ацетатно-буферной смеси с ДМФА (объемное отношение веществ 4:1) с pH 3,0–3,3.

Для контроля pH использовали приборы pH-121 и «MV88 Praezisions-Labor-pH-Messgeraet». Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах «Hitachi Recording Spectrophotometer» и «Specord UV-VIS», толщина поглощающего слоя l составляла 10 и 20 мм.

Определение меди(II) с использованием Q_1

Выбор растворителя. При выборе растворителя и нахождении оптимальных условий взаимодействия Cu(II) с Q_1 было предварительно определено, что Q_1 хорошо растворим в $CHCl_3$, ДМФА и незначительно – в CCl_4 . В среде H_2O – ДМФА (20 об. %) Q_1 при его концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л и pH 1 – 6 образует самостоятельную фазу. Таким образом, данная среда оказалась непригодной для определения Cu(II) с использованием Q_1 , и поэтому для определения Cu(II) с помощью данного реагента использовали в качестве растворителя $CHCl_3$.

Спектры поглощения комплексов Cu(II) с Q_1 . Предварительно были сняты спектры поглощения Q_1 и комплексного соединения, экстрагированного из водных растворов с помощью $CHCl_3$ при разных pH и соотношении $Cu:Q_1 = 4:1$. Для этого 5 мл раствора Q_1 с концентрацией $c_0 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л добавляли к смеси 1 мл раствора $CuSO_4$ ($c_0 = 0,26$ ммоль/л) и 9 мл буферного раствора. Смесь встряхивали в течение 10 мин на механическом вибраторе при 15° . Далее фазы разделяли с помощью делительной воронки. Аналогично готовили растворы Q_1 , приливая 5 мл раствора формазана в $CHCl_3$ к 10 мл буферной смеси. Спектры органических фаз приведены на рис. 1 (раствором сравнения служил $CHCl_3$, толщина поглощающего слоя $l = 10$ мм).

Из полученных данных следует, что максимум поглощения для раствора Q_1 наблюдается при $\lambda = 540$ нм вне зависимости от pH среды, а для комплексных соединений меди – при 550–680 нм, причем его положение смещает-

ся в зависимости от pH раствора. Наиболее удобны для изучения комплексообразования значения pH водных растворов Cu(II), равные 3 и 7.

Определение времени достижения экстракционного равновесия. При указанных значениях pH определено время достижения экстракционных равновесий. Для этого в сосуд для экстракции вносили 1 мл раствора Cu^{2+} ($c_0 = 0,275$ ммоль/л), 9 мл раствора HCl с pH 3 или фосфатного буфера с pH 7 и 5 мл раствора Q_1 ($c_0 = 5,5 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л). Сосуды встряхивали на механическом вибраторе в течение 1,5; 2 или 5 мин (в случае pH 7) и 5, 10, 15, 20, 30 и 90 мин (в случае pH 3). Далее фазы разделяли и определяли оптическую плотность органической фазы при $\lambda_{\text{макс}}$. Раствором сравнения служила органическая фаза, отделенная от водной фазы с соответствующим значением pH, но не содержащая Cu(II). Время достижения экстракционного равновесия составило 2 мин (pH 7) и 30 мин (pH 3). Образующиеся комплексы проявляли устойчивость в течение 4 ч.

Степень извлечения Cu из водной фазы при однократной экстракции находили, проводя спектрофотометрическое определение меди в водной фазе после экстракции по методике [4], используя 0,2%-й водный раствор сульфонитразо. Определение выполняли в солянокислой среде с pH 1,0; $\lambda_{\text{макс}} = 555$ нм и $l = 50$ мм. Из полученных данных следует, что степень извлечения меди при однократной экстракции составляет 97,2 и 94,5% для значений pH 7 и 3 соответственно.

Определение состава комплексов Cu(II) с Q_1 . Состав образующихся комплексных соединений определяли методом насыщения, варьируя содержание меди в анализируемых растворах при постоянном содержании в них Q_1 . В сосуд для экстракции вносили определенный объем раствора сульфата меди ($c_0 = 0,28$ ммоль/л) и приливали в него такой объем указанных буферных растворов, чтобы общий объем водной фазы стал равен 10 мл. Далее в сосуд приливали 5 мл раствора Q_1 в $CHCl_3$ ($c_0 = 5,5 \cdot 10^{-2}$ или $7,7 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л). Спектрофотометрирование проводили при $l = 10$ мм и значении $\lambda_{\text{макс}}$. Раствором сравнения служил раствор Q_1 , приготовленный после экстракции из 10 мл раствора с pH 3 или 7, свободного от Cu(II). На рис. 2 приведена одна из кривых насыщения, снятая при pH 3 и $c(Q_1) = 7,7 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л. Из анализа кривой можно заключить, что в образующемся при pH 3 комплексном соединении молярное отношение $Cu : Q_1 = 2:3$. Действительно, точка В на рис. 2 соответствует содержанию 0,256 мкмоль Cu(II), а содержание Q_1 в системе 0,385 мкмоль. Для этого комплекса $\lambda_{\text{макс}} = 675$ нм. При pH 7 образуется комплекс, для которого молярное отношение $Cu : Q_1 = 1:1$, а $\lambda_{\text{макс}} = 680$ нм.

Экстракционно-спектрофотометрическое определение меди с использованием Q_1 . Анализ кривых насыщения показал, что область линейной зависимости между оптической плотностью экстрактов (A) и концентрацией c

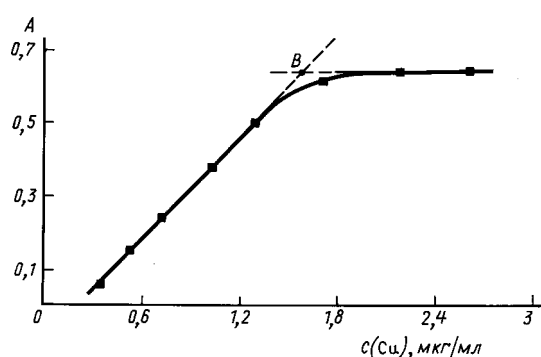


Рис. 2. Кривые насыщения при экстракции из раствора с pH 3 (15°) и $c(Q_1) = 7,7 \cdot 10^{-2}$ ммоль

меди в пробе (область выполнения закона Бугера – Ламберта – Бера) соблюдается в интервале концентраций от 0,35 до 1,3 мкг Cu/мл пробы при pH 3 и в интервале от 0,17 до 1,8 мкг/мл пробы при pH 7. Для различных значений pH и $c(Q_1)$ этой зависимости отвечают следующие уравнения:

$$\text{pH } 3 \text{ и } c = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л} \\ A = 0,35628c + 0,01042, R = 0,9999;$$

$$\text{pH } 3 \text{ и } c = 7,7 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л} \\ A = 0,40076c - 0,07020, R = 0,9973;$$

$$\text{pH } 7 \text{ и } c = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л} \\ A = 0,4410c + 0,01500, R = 0,9824.$$

Молярный коэффициент поглощения ϵ комплекса 1:1 (pH 7) составляет $(1,56 \pm 0,16)10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 680 \text{ нм}$), а для комплекса 2:3 (pH 3) коэффициент поглощения составляет $(1,15 \pm 0,10)10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 675 \text{ нм}$). Расчеты значений ϵ выполнены для проведения экстракции в избытке реагента по отношению к меди в предположении, что вся медь перешла при экстракции в фазу хлороформа.

Согласно литературным данным [3], при проведении экстракции в области pH ~ 7 достаточен двукратный избыток реагента, а в области pH ~ 3 – его десятикратный избыток. Однако, как оказалось, запись спектров при таком избытке невозможна из-за высокой оптической плотности растворов (при концентрации реагента 0,118 ммоль/л значение $A > 2$).

Экстракционно-спектрофотометрическое определение меди с использованием Q_1 в присутствии цинка. На основании имеющихся литературных данных можно предположить, что устойчивость комплексов Cu(II) и Zn(II) с Q_1 будет различной по отношению к присутствию HCl в растворе.

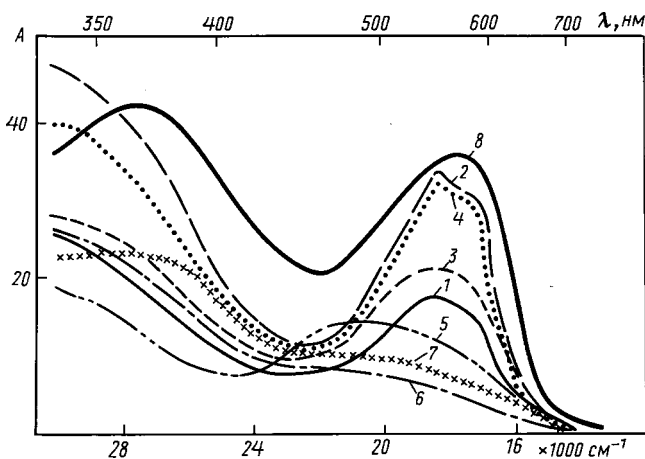


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов меди (II) с Q_2 при разных значениях pH: 1 – 0,8; 2 – 3,1; 3 – 6,3; 4 – 9,5; и реагента Q_2 5 – 0,8, 6 – 3,1; 7 – 6,3; 8 – 9,5

Найдено, что разрушение комплекса Zn наблюдается при обработке определенного объема органической фазы равным объемом 0,02 моль/л соляной кислоты. Комплекс Zn с Q_1 не образуется при pH 2–4, создаваемом с помощью HCl. При pH 3 присутствие Zn в пробе в количестве 20 мкг не мешает определению Cu.

При pH 7 для практически полного извлечения меди из водной фазы требуется трехкратная экстракция, сопровождающаяся обработкой экстракта соляной кислотой и последующим отмыванием из органической фазы HCl водой до pH 6,5.

Влияние температуры. Предварительно было установлено, что максимум пика поглощения раствора Q_1 в CHCl_3 при повышении температуры от 15 до 22° смещается в коротковолновую область и при 22° отвечает 530 нм. Такое смещение, вероятно, связано с термохромными свойствами Q_1 . Согласно литературным данным [7], для многих формазанов и их комплексов с металлами при изменении температуры наблюдается явление батохромных — гипсохромных сдвигов.

С повышением температуры от 15 до 22°, при которой происходит определение Cu с использованием Q_1 , при pH 3 наблюдается изменение наклона, подъема и положения точки перегиба кривой насыщения. При температуре 22° в органической фазе после экстракции существует только одно комплексное соединение меди и формазана с молярным отношением Cu: $Q_1 = 1:1$. Максимум светопоглощения этого комплекса смещен в длинноволновую область ($\lambda_{\text{макс}} = 700 \text{ нм}$) по сравнению с его положением при 15°. Комплекс неустойчив и за 4 ч полностью разрушается.

Определение меди(II) с использованием Q_2

Выбор растворителя. Как и Q_1 , Q_2 хорошо растворим в CHCl_3 и смесях ДМФА и воды. При этом в водных растворах ДМФА хорошо растворим не только сам формазан Q_2 , но и его комплекс с Cu(II), а спектры поглощения Q_2 и его окрашенного комплекса с медью заметно различаются между собой. Поэтому удобным растворителем для исследования комплексообразования Q_2 с Cu(II) оказался 20%-й водный раствор ДМФА.

Спектры поглощения Q_2 и комплекса Cu(II) с Q_2 . Раствор комплекса Cu с Q_2 для спектрофотометрических измерений готовили следующим образом. 0,5 мл раствора CuSO_4 (концентрация 1 ммоль/л) вводили в колбу на 25 мл, приливали в нее около 20 мл буферной смеси с необходимым значением pH, затем добавляли 0,5 мл раствора Q_2 в ДМФА (концентрация 1 ммоль/л) и раствор доводили до метки соответствующей буферной смесью [6] (при pH < 3 буферной смесью служила дистиллированная вода). Далее измеряли оптическую плотность раствора относительно дистиллированной воды. В аналогичных условиях был снят спектр Q_2 . Результаты спектрофотометрических измерений приведены на рис. 3. Оптическая

плотность A раствора Q_2 с изменением рН среды изменяется немонотонно (при рН 0,8; 3,1; 6,3 и 9,5 значения A составляют 0,18; 0,08; 0,1 и 0,21 соответственно). Обнаруженный характер зависимости A от рН среды можно объяснить тем, что для Q_2 характерно существование трех таутомерных форм [7] (кетонной, енольной и циклической), причем каждая из этих форм доминирует при определенных значениях рН в растворе.

Полученные результаты показали, что оптимальная кислотность для спектрофотометрического определения меди с использованием Q_2 отвечает значениям рН 3,0–3,5. Максимум поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) комплекса Cu с Q_2 в 20%-м водном растворе ДМФА составляет 580 нм, $\epsilon = (1,50 \pm 0,15)10^4$. Поглощение Q_2 при этом минимально. Для раствора Q_2 в ДМФА значение $\lambda_{\text{макс}} = 460$ нм, $\epsilon = (4,5 \pm 0,5)10^3$.

Определение состава комплекса Q_2 с Cu(II) . Состав комплекса определяли методом изомолярных серий (в интервале изменения содержания меди и Q_2 от 0 до 10^{-3} ммоль с шагом $1 \cdot 10^{-4}$ ммоль) и методом насыщения (при изменении содержания меди в пробе от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ ммоль и содержании реагента $1 \cdot 10^{-4}$ ммоль). Из полученных результатов следует, что в образующемся комплексе отношение $\text{Cu}:Q_2 = 1:1$.

Определение Cu(II) в присутствии Zn(II) с помощью Q_2 . Как оказалось, на спектр поглощения Cu с Q_2 практически не влияет присутствие в пробе Zn(II) в количестве 20–30 мкг, так как комплексообразование иона Zn^{2+} с Q_2 при рН 1–3 отсутствует. Если в анализируемой пробе присутствуют ионы Zn^{2+} , то определение меди при ее содержании в пробе на уровне 3–20 мкг проводят при рН 1,9–2,0 следующим образом. Аликвотную часть анализи-

руемой пробы, содержание меди в которой составляет от 3 до 20 мкг, вносят в колбу на 25 мл, добавляют в нее 15 мл буферной смеси, обеспечивающей требуемое значение рН, а затем 1 мл раствора Q_2 (концентрация 1 ммоль/л). Добавляют в раствор соляную кислоту до достижения рН 1,9–2,0 и объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора относительно раствора реагента при $\lambda = 580$ мкм и $l = 10$ мм. Предварительно по результатам экспериментов, выполненных в аналогичных условиях, строят калибровочный график. При определении 12,8 мкг Cu(II) в присутствии 32,5 мкг Zn(II) найденное содержание меди составило $12,5 \pm 0,5$ мкг.

Обсуждение результатов

Из полученных результатов следует, что оба использованных формазана Q_1 и Q_2 образуют с ионами Cu^{2+} окрашенные комплексы, характеризующиеся высокими молярными коэффициентами поглощения. В случае Q_1 при разных значениях рН образуются два различных комплекса, в случае Q_2 при рН 1,0–3,5 наблюдается образование только одного комплекса состава 1:1. При этом на комплексообразование Q_1 с Cu(II) заметное влияние оказывает температура.

Для количественного определения микроколичеств меди в растворе пригодны оба формазана, но предпочтительнее реагент Q_2 , так как проведение анализа с ним менее трудоемко и к тому же характер его комплексообразования не изменяется при колебании температуры анализируемого раствора по крайней мере в интервале 15–25°.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук В. Е. Божевольнову за помощь в проведении данной работы и ценные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подчайнова В.Н., Беднягина Н.П., Малкина Т.Г. и др. // ЖАХ. 1977. **32**. С. 823.
2. Дзиомко В.М., Островская В.М., Жукова Т.Е., Рябокобылко Ю.С. // ЖОХ. 1981. **51**. С. 2324.
3. Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., 1961.
4. Дедков Ю.М., Колузалова В.П., Гельман Е.М. и др. Новые методы выделения и определения благородных элементов. М., 1974. С. 80.
5. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982. С. 107.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 305.
7. Полумбрик О.М. Химия вердазильных радикалов. Киев, 1984.

Поступила в редакцию 02.12.98